



PCT WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGE EIGENSCHAFTEN
INTERNATIONALES BÜRO
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | | |
|---|--|---|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation 6: C07C 253/30 | | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/11059 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 19. März 1998 (19.03.98) |
| <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/04733</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 1. September 1997 (01.09.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 196 36 767.0 10. September 1996 (10.09.96) DE 196 46 436.6 11. November 1997 (11.11.97) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT (DE/DE); D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erbauer; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EBEL, Klaus [DE/DE]; Kranichweg 23, D-68623 Lampertheim (DE). FISCHER, Rolf [DE/DE]; Bergstrasse 98, D-69121 Heidelberg (DE). FLICK, Clemens [DE/DE]; Am Bildstockel 16, D-76863 Herzheim (DE). MERGER, Martin [DE/DE]; Max-Slevogt-Strasse 25, D-67227 Frankenthal (DE). VOIT, Guido [DE/DE]; Zentgrafenstrasse 41, D-69198 Schriesheim (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> | | <p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</p> | |

100% OF ALIPHATIC ALPHA, OMEGA AMINO NITRILES

11-2001

(57) Abstract
Process for the manufacture of aliphatic alpha, omega amino nitriles by partial hydrogenation of aliphatic alpha, omega dinitriles in the presence of a catalyst, characterized by the fact that a catalyst is used for partial hydrogenation containing (a) iron or a compound based on iron or its mixtures and (b) 0.01 - 5 wt % related to (a) of a promotor on the basis of 2,3,4 or 5 elements selected from aluminium, titanium and vanadium and (c) 0 - 5 wt % related to (a) of a compound based on an alkali metal or alkaline earth metal.

(67) Zusammenfassung

(57) **Zusammenfassung**
Verfahren zur Herstellung von aliphatischen alpha-, omega-Aminonitrilen durch partielle Hydrierung von aliphatischen alpha-, omega-Dinitrilen in Gegenwart eines Katalysators dadurch gekennzeichnet, daß man für die partielle Hydrierung einen Katalysator verwendet, der (a) Eisen oder eine Verbindung auf der Basis von Eisen oder deren Gemische enthält und (b) von 0,01 bis 5 Gew.-% bezogen auf (a) eines Promotors auf der Basis von 2, 3, 4 oder 5 Elementen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminium, Silizium, Zirkonium, Titan und Vanadium sowie (c) von 0 bis 5 Gew.-% bezogen auf (a) einer Verbindung auf der Basis eines Alkali- oder Erdalkalimetalls, enthält.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbügeln der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|--------------------------------------|----|--|----|-----------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Leitland | SZ | Swalland |
| AZ | Aserbaidschan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | MN | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irländ | MR | Mauretanien | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KC | Kirgisistan | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen | | |
| CM | Kamerun | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CN | China | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CU | Kuba | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| CZ | Tschechische Republik | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | LR | Liberia | SG | Singapur | | |
| EE | Estonien | | | | | | |

PCT/EP97/04733

WO 98/11039

verfahren zur Herstellung von aliphatischen alpha,omega-Amino-nitrilen

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von aliphatischen alpha, omega-Aminonitrilen in Gegenwart eines Katalysators.

10 Aus DE-A 44 468 93 ist ein Verfahren zur Herstellung von aliphatischen alpha,omega-Aminonitrilen durch partielle Hydrierung von aliphatischen alpha,omega-Dinitrilen bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in Gegenwart eines Lösungsmittels und eines Katalysators bekannt, indem man einen Katalysator verwendet, der

15 lysators bekannt, indem man einen Katalysator verwendet, der
(a) eine Verbindung auf der Basis eines Metalles, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Nickel, Cobalt, Eisen, Ruthenium und Rhodium, enthält und

20 (b) von 0,01 bis 25, vorzugsweise von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf (a), eines Promotors auf der Basis eines Metalles, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Palladium, Platin, Iridium, Osmium, Kupfer, Silber, Gold, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Rhenium, Zink, Cadmium, Blei, Aluminium, Zinn, Phosphor, Arsen, Antimon, Bismut und Seltenerdmetalle, sowie

25 (c) von 0 bis 5, vorzugsweise von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf (a), einer Verbindung auf der Basis eines Alkalimetalles oder eines Erdalkalimetalles, enthält,

30 mit der Maßgabe, daß die Komponente (a) nicht auf der Basis von Eisen oder Eisen und einem der Metalle, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Cobalt, Ruthenium und Rhodium, besteht, wenn (b) ein Promotor auf der Basis eines Metalles, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Titan, Mangan, Chrom und Molybdän, ist sowie mit der weiteren Maßgabe, daß, wenn als Komponente (a) eine Verbindung auf der Basis von nur Ruthenium oder Rhodium oder Ruthenium und Rhodium oder Nickel und Rhodium gewählt wird, der Promotor (b) gewünschtenfalls entfallen kann.

35 Nachteilig bei diesem Verfahren ist die Bildung von Nebenprodukt, die sich nur sehr schwer von den alpha,omega-Aminonitrilen, wie 6-Aminocapronitril oder gegebenenfalls weiteren Wertprodukten, wie Adipodinitril und Hexamethylendiamin im Falle

WO 98/11059

PCT/EP97/04733

2

von 6-Aminocapronitril als Alpha, omega - Aminonitril, abtrennen lassen.

So bilden sich beispielsweise im Falle der Hydrierung von 5 Adipodinitril zu 6-Aminocapronitril und Hexamethylen diamin in wechselnden Mengen unter anderem 1-Amino-2-cyanocyclopenten (ICCP), 2-Aminomethylcyclopentylamin (AMCPA), 1,2-Diamino-cyclohexan (DCH) und Bishexamethylentriamin (BHMTA). Aus der US-A 3 696 153 ist bekannt, daß sich AMCPA und DCH nur sehr 10 schwer von Hexamethylen diamin abtrennen lassen.

Ferner ist die Standzeit der Katalysatoren bei diesem Verfahren nicht voll befriedigend.

15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Herstellung von aliphatischen alpha,omega-Aminonitrilen durch partielle Hydrierung von aliphatischen alpha,omega-Dinitrilen in Gegenwart eines Katalysators zur Verfügung zu stellen, das die genannten Nachteile nicht aufweist und das die Herstellung von 20 aliphatischen alpha,omega-Aminonitrilen mit hoher Selektivität auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise ermöglicht.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von aliphatischen aliphatischen alpha,omega-Aminonitrilen durch partielle Hydrierung von aliphatischen alpha,omega-Dinitrilen in Gegenwart eines Katalysators dadurch gekennzeichnet, daß man für die partielle Hydrierung einen Katalysator verwendet, der

(a) Eisen oder eine Verbindung auf der Basis von Eisen oder deren 30 Gemische enthält und

(b) von 0,01 bis 5 Gew.-% bezogen auf (a) eines Promotors auf der Basis von 2,3,4 oder 5 Elementen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminium, Silizium, Zirkonium, Titan 35 und Vanadium sowie

(c) von 0 bis 5 Gew.-% bezogen auf (a) einer Verbindung auf der Basis eines Alkali- oder Erdalkalimetalls, enthält,

40 gefunden.

Bevorzugte Katalysator-Vorläufer sind solche, in denen die Komponente (a) zu 90 bis 100 Gew.-%, 95 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 92 bis 99 Gew.-%, 96 bis 99 Gew.-% und insbesondere 98 bis 99 Gew.-% 45 bezogen auf (a) Eisenoxide, Eisenhydroxide, Eisenoxyhydroxide oder deren Gemische enthält. Als solche kommen beispielsweise Eisen-(III)-oxid, Eisen-(II,III)-oxid, Eisen-(II)-oxid, Eisen-

WO 98/11059

3

(II)-hydroxid, Eisen-(III)-hydroxid oder Eisenoxydhydroxid wie FeOOH in Betracht. Verwendet werden können synthetisch hergestellte oder natürlich vorkommende Eisenoxide, Eisenhydroxide oder Eisenoxyhydroxide, wie Magneteisenstein (Magnetit), der im Idealfall mit Fe_3O_4 beschrieben werden kann, Brauneisenstein, der im Idealfall mit $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ beschrieben werden kann, oder Roteisenstein (Hämatit), der im Idealfall mit Fe_2O_3 beschrieben werden kann.

10 Bevorzugte Katalysator-Vorläufer sind weiterhin solche, in denen Komponente (b) von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 4 Gew.-%, insbesondere 1 bis 3 Gew.-% eines Promotors auf der Basis von 2,3,4 oder 5 Elementen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminium, Zirkonium, Silizium, Titan und Vanadium, 15 wie Aluminium, Silizium und Vanadium enthält.

15 Bevorzugte Katalysator-Vorläufer sind weiterhin solche, in denen Bevorzugte Katalysator-Vorläufer sind weiterhin solche, in denen Komponente (c) von 0 bis 5 Gew.-%, 0 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,4 Gew.-%, 0,1 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 20 0,2 Gew.-% einer Verbindung auf der Basis eines Alkali- oder Erdalkalimetalls, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, Magnesium und Calcium enthält.

25 Bei den erfindungsgemäßen Katalysatoren kann es sich um Voll- oder Trägerkatalysatoren handeln. Als Trägermaterialien kommen beispielsweise poröse Oxide wie Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Alumosilikate, Lanthanoxid, Titandioxid, Zirkondioxid, Magnesiumoxid, Zinkoxid, und Zeolithe sowie Aktivkohle oder Mischungen 30 davon in Betracht.

Die Herstellung erfolgt in der Regel derart, daß man Vorläufer der Komponente (a) gewünschtenfalls zusammen mit Vorläufern der Promotoren Komponenten (b) und gewünschtenfalls mit Vorläufern der Spurenkomponenten (c) in Gegenwart oder Abwesenheit von Trägermaterialien (je nachdem welcher Katalysatortyp gewünscht ist) ausfällt, gewünschtenfalls den so erhaltenen Katalysatorvorläufer zu Strängen oder Tabletten verarbeitet, trocknet und anschließend calciniert. Trägerkatalysatoren sind im allgemeinen 35 auch erhältlich, indem man den Träger mit einer Lösung der Komponenten (a), (b) und gewünschtenfalls (c) tränkt, wobei man die einzelnen Komponenten gleichzeitig oder nacheinander zugeben kann, oder indem man die Komponenten (a), gewünschtenfalls (b) und (c) auf den Träger nach an sich bekannten Methoden aufsprüht.

WO 98/11059

4

Als Vorläufer der Komponenten (a) kommen in der Regel gut wasserlösliche Salze des Eisens wie Nitrate, Chloride, Acetate, Formiate und Sulfate in Betracht, vorzugsweise Nitrate.

5 Als Vorläufer der Komponenten (b) kommen in der Regel gut wasserlösliche Salze oder Komplexsalze der zuvor genannten Metalle und Halbmetalle wie Nitrate, Chloride, Acetate, Formiate und Sulfate in Betracht, vorzugsweise Nitrate.

10 Als Vorläufer der Komponenten (c) kommen in der Regel gut wasserlösliche Salze der zuvor genannten Alkalimetalle und Erdalkalimetalle wie Hydroxide, Carbonate, Nitrate, Chloride, Acetate, Formiate und Sulfate in Betracht, vorzugsweise Hydroxide und Carbonate.

15 Die Fällung erfolgt im allgemeinen aus wässrigen Lösungen, wahlweise durch Zugabe von Fällungsreagenzien, durch Änderung des pH-Wertes oder durch Änderung der Temperatur.

20 Üblicherweise trocknet man die so erhaltene Katalysatorvormasse im allgemeinen bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 150, vorzugsweise von 80 bis 120°C vor.

Das Calcinieren nimmt man üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 150 bis 500, vorzugsweise von 200 bis 450°C in einem Gasstrom aus Luft oder Stickstoff vor.

Nach dem Calcinieren setzt man die erhaltene Katalysatormasse im allgemeinen einer reduzierenden Atmosphäre aus ("Aktivierung"), beispielsweise indem man sie bei einer Temperatur im Bereich von 200 bis 500, vorzugsweise von 250 bis 400°C 2 bis 24 h einer Wasserstoff-Atmosphäre oder einer Gasmischung, enthaltend Wasserstoff und ein Inertgas wie Stickstoff, aussetzt. Die Katalysatorbelastung beträgt hierbei bevorzugt 200 l pro 1 Katalysator.

35 Vorteilhaft führt man die Aktivierung des Katalysators direkt im Synthese-Reaktor durch, da hierdurch üblicherweise ein ansonsten erforderlicher Zwischenschritt, nämlich die Passivierung der Oberfläche bei üblicherweise Temperaturen im Bereich von 20 bis 80, vorzugsweise von 25 bis 35°C mittels Sauerstoff-Stickstoff-Mischungen wie Luft, wegfällt. Die Aktivierung passivierter Katalysatoren nimmt man dann bevorzugt im Synthese-Reaktor bei einer Temperatur im Bereich von 180 bis 500, vorzugsweise von 200 bis 350°C in einer Wasserstoff-haltigen Atmosphäre vor.

45

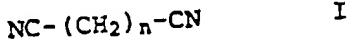
PCT/EP97/04733

WO 98/11059

5

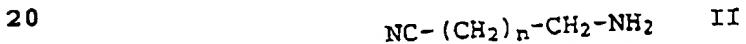
Die Katalysatoren können als Festbettkatalysatoren in Sumpf- oder Rieselfahrweise oder als Suspensionskatalysatoren eingesetzt werden.

5 Als Ausgangsstoffe im erfindungsgemäßen Verfahren werden aliphatische alpha,omega-Dinitrile der allgemeinen Formel I



10 in der n eine ganze Zahl von 1 bis 10, insbesondere 2, 3, 4, 5 und 6, bedeutet, eingesetzt. Besonders bevorzugte Verbindungen I sind Bernsteinsäuredinitril, Glutarsäuredinitril, Adipinsäuredinitril ("Adiponitril"), Pimelinsäuredinitril und Korksäuredinitril ("Suberonitril"), ganz besonders bevorzugt Adiponitril.

15 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die vorstehend beschriebenen Dinitrile I vorzugsweise in Gegenwart eines Lösungsmittels unter Verwendung eines Katalysators partiell zu alpha,omega-Aminonitrilen der allgemeinen Formel II



hydriert, wobei n die vorstehend genannte Bedeutung hat. Besonders bevorzugte Aminonitrile II sind solche, in denen n einen Wert von 2, 3, 4, 5 oder 6 hat, insbesondere 4, d.h. 25 4-Aminobutansäurenitril, 5-Aminopentansäurenitril, 6-Aminohexansäurenitril ("6-Aminocapronitril"), 7-Aminoheptansäurenitril und 8-Amino-octansäurenitril, ganz besonders bevorzugt 6-Aminocapronitril.

30 Führt man die Umsetzung in einer Suspension durch, wählt man üblicherweise Temperaturen im Bereich von 40 bis 150, vorzugsweise von 50 bis 100, besonders vorzugsweise von 60 bis 90°C; den Druck wählt man im allgemeinen im Bereich von 2 bis 30, vorzugsweise von 3 bis 30, besonders bevorzugt von 4 bis 9 MPa. Die Verweilzeiten sind im wesentlichen von der gewünschten Ausbeute, Selektivität und dem gewünschten Umsatz abhängig; üblicherweise wählt man die Verweilzeit so, daß ein Maximum an Ausbeute erreicht wird, beispielsweise im Bereich von 50 bis 275, vorzugsweise von 70 bis 200 min.

Bei der Suspensionsfahrtweise setzt man als Lösungsmittel bevorzugt Ammoniak, Amine, Diamine und Triamine mit 1 bis 6 C-Atomen wie Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin und Tributylamin 45 oder Alkohole, insbesondere Methanol und Ethanol, besonders bevorzugt Ammoniak ein. Zweckmäßig wählt man eine Dinitrilkonzentration im Bereich von 10 bis 90, vorzugsweise von 30 bis 80,

PCT/EP97/04733

WO 98/11059

6

besonders vorzugsweise von 40 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Summe von Dinitril und Lösungsmittel.

Die Menge an Katalysator wählt man im allgemeinen so, daß die 5 Katalysator-Menge im Bereich von 1 bis 50, bevorzugt vor 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte Menge an Dinitril, beträgt.

Die Suspensionshydrierung kann man diskontinuierlich oder, bevorzugt kontinuierlich, in der Regel in der Flüssigphase durchführen.

Man kann die partielle Hydrierung auch diskontinuierlich oder kontinuierlich in einem Festbettreaktor in Riesel- oder Sumpf- 15 fahrweise durchführen, wobei man üblicherweise eine Temperatur im Bereich von 20 bis 150, vorzugsweise von 30 bis 90°C und einen Druck in der Regel im Bereich von 2 bis 40, vorzugsweise von 3 bis 30 MPa wählt. Bevorzugt führt man die partielle Hydrierung 20 in Gegenwart eines Lösungsmittels, bevorzugt Ammoniak, Aminen, Diamine und Triamine mit 1 bis 6 C-Atomen wie Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin und Tributylamin oder Alkohol, bevorzugt Methanol und Ethanol, besonders bevorzugt Ammoniak durch. In einer bevorzugten Ausführungsform wählt man einen Gehalt an Ammoniak im Bereich von 1 bis 10, bevorzugt von 2 bis 6 g pro g 25 Adipodinitril. Bevorzugt wählt man dabei eine Katalysatorbelastung im Bereich von 0,1 bis 2,0, vorzugsweise von 0,3 bis 1,0 kg Adipodinitril/l*h. Auch hier kann man durch Veränderung der Verweilzeit den Umsatz und damit die Selektivität gezielt einstellen.

30 Die partielle Hydrierung kann man in einem üblichen hierfür geeigneten Reaktor (R1 in Zeichnung) durchführen.

Bei der Hydrierung erhält man eine Mischung, die 6-Amino- 35 capronitril, Hexamethylendiamin und Adipodinitril enthält.

Die Abtrennung von 6-Aminocapronitril, Hexamethylendiamin und einem im wesentlichen Adiponitril enthaltenden Teil von 40 der Mischung kann in an sich bekannter Weise, vorzugsweise destillativ, beispielsweise gemäß der DE-A 195 002 22 oder der Deutschen Anmeldung 19 548 289.1, gleichzeitig oder nacheinander erfolgen.

Die Destillation in der ersten Kolonne K1 in der Zeichnung) führt 45 man dabei so durch, daß man die Mischung, enthaltend im wesentlichen 6-Aminocapronitril, Hexamethylendiamin, Ammoniak, Adipodinitril und Hexamethylenimin, bevorzugt eine Mischung, enthaltend

PCT/EP97/04733

WO 98/11059

7

im wesentlichen von 1 bis 70, vorzugsweise von 5 bis 40 Gew.-%
6-Aminocapronitril.

von 1 bis 70, vorzugsweise von 5 bis 40 Gew.-% Adipodinitril,

5 von 0,1 bis 70, vorzugsweise von 1 bis 40 Gew.-% Hexamethylen-

diamin,

von 0,01 bis 10, vorzugsweise von 0,05 bis 5 Gew.-% Hexamethylen-

10 imin und

von 5 bis 95, vorzugsweise von 20 bis 85 Gew.-% Ammoniak, in
der Regel in einer üblichen Destillationskolonne, bei einer
Sumpftemperatur im Bereich von 60 bis 250, vorzugsweise von

15 100 bis 200°C und einem Druck im Bereich von 5 bis 30,
vorzugsweise von 12 bis 25 bar in Gegenwart von einer oder
mehreren unter den Destillationsbedingungen inerten Ver-

bindungen A durchführt, die bei einem Druck von 18 bar bei
einer Temperatur im Bereich von 60 bis 220°C sieden, unter

20 Erhalt von Ammoniak als Kopfprodukt und eines Sumpfes I,
wobei man den Ammoniak nicht vollständig abtrennt.

Als Verbindung A kommen Substanzen in Betracht, die unter den
Destillationsbedingungen inert sind und einen Siedepunkt im
25 Bereich von 60 bis 250, vorzugsweise von 60 bis 150°C bei einem
Druck von 18 bar aufweisen. Beispielsweise seien genannt: Alkane,
Cycloalkane, Aromaten, Naphthene, Alkohole, Ether, Nitrile und
Amine mit den zuvor genannten Eigenschaften, insbesondere
30 C₅-C₈-Alkane und C₂-C₄-Alkanole, besonders bevorzugt n-Pentan,
n-propylether, Isopropanol, n-Butylamin, Benzol, ganz besonders
bevorzugt Ethanol.

Üblicherweise gibt man Verbindung A in einer Menge im Bereich von
35 0,1 bis 50, vorzugsweise von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den
Sumpf I, zu.

Man unterwirft den Sumpf I, enthaltend im wesentlichen 6-Amino-
capronitril, Hexamethylendiamin, Adipodinitril, Hexamethylenimin,
40 inerte Verbindung(en) A sowie Ammoniak, wobei der Ammoniak-Gehalt
geringer ist gegenüber dem Reaktoraustrag aus R1 einer zweiten
Destillation unter Erhalt einer Mischung aus der(n) inerten Ver-
bindung(en) A und Ammoniak als Kopfprodukt und eines Sumpfes II,
wobei man die Destillation bei einer Sumpftemperatur im Bereich
45 von 100 bis 250, vorzugsweise von 140 bis 200°C, und einem Druck
im Bereich von 2 bis 15, vorzugsweise von 4 bis 12 bar durch-
führt, mit der Maßgabe, daß man die Drücke der ersten und der

PCT/EP97/04733

WO 98/11059

8

zweiten Kolonne (K2 in der Zeichnung) so aufeinander abstimmt, daß man bei einer jeweiligen Sumpftemperatur von maximal 250°C eine Kopftemperatur von über 20°C erhält. Es kann auch vorteilhaft sein, daß man die Kondensation am Kopf der zweiten Kolonne bei 5 tieferen Temperaturen durchführt, wobei der Kopfabzug, der aus reinem oder höher konzentriertem Ammoniak besteht, in die erste Kolonne zurückgeführt wird, oder

den Kopfabzug der zweiten Kolonne dampfförmig nach Druckerhöhung 10 mit einem Verdichter in die erste Kolonne oder in deren Konden-sator zurückführt.

Man unterwirft den Sumpf II, enthaltend im wesentlichen 6-Amino-capronitril, Hexamethylendiamin, Adipodinitril, Hexamethylenimin und inerte Verbindung(en) A in einer dritten Kolonne (K3 in der 15 Zeichnung) einer Destillation unter Erhalt der inerten Ver- bindung(en) A als Kopfprodukt und eines Sumpfes III, wobei man die Destillation bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 50 bis 250, vorzugsweise von 140 bis 200°C und einem Druck im Bereich von 20 0,05 bis 2, vorzugsweise von 0,2 bis 1 bar durchführt, mit der Maßgabe, daß man die als Kopfprodukt erhaltene(n) inerte(n) Ver- bindung(en) A der zweiten Kolonne zuführt, und gewünschtenfalls die Destillation in Gegenwart von einer oder mehreren unter den 25 Destillationsbedingungen inerten Verbindung(en) B durchführt, die bei einem gegebenen Druck von 0,3 bar im Bereich von 20 bis 250, vorzugsweise von 60 bis 170°C sieden.

Als Verbindung B seien beispielhaft genannt:

30 Alkane, Cycloalkane, Aromaten, Naphthene, Alkohole, Ether, Nitrile und Amine mit den zuvor genannten Eigenschaften, ins- besondere Di-n-butylether, Valeronitril, n-Octan, Cyclooctan, n-Hexylamin, Hexamethylenimin, Hexamethylendiamin bevorzugt Hexa-methylenimin und/oder Hexamethylendiamin, besonders bevorzugt 35 Hexamethylenimin.

In einer bevorzugten Ausführungsform wählt man als Verbindung B Hexamethylenimin und/oder Hexamethylendiamin, oder, besonders bevorzugt, man gibt keine weitere Verbindung B zu.

40 Bevorzugt führt man Verbindung B der Kolonne K3 in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 50, vorzugsweise von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Sumpf II, zu.

45 Man unterwirft den Sumpf III, enthaltend im wesentlichen 6-Amino-capronitril, Hexamethylendiamin, Adipodinitril, Hexamethylenimin und gewünschtenfalls inerte Verbindung(en) B, in einer vierten

PCT/EP97/04733

WO 98/11059

9

Kolonne (K4 in der Zeichnung) einer Destillation unter Erhalt eines Kopfproduktes KP1, enthaltend im wesentlichen Hexamethylenimin, gewünschtenfalls inerte Verbindung(en) B und eines Seitenabzuges SA1, enthaltend im wesentlichen Hexamethylendiamin, wobei die Sumpftemperatur der Kolonne im Bereich von 50 bis 250°C und der Druck im Bereich von 0,05 bis 1,5 bar liegen unter Erhalt eines Sumpfes IV.

Gewünschtenfalls stattet man die Kolonne mit einer Trennwand im Bereich zwischen Zulauf und Seitenabzug aus (Petlyuk-Kolonne), so daß das gewonnene Hexamethylendiamin im wesentlichen frei ist von Hexamethylenimin und inerten Verbindung(en) B sowie von anderen Leichtsiedern, wobei

man Kopfprodukt KP1 und/oder HMD aus dem Seitenabzug SA1 bei Bedarf der dritten Kolonne zuführt oder gegebenenfalls nur teilweise der dritten Kolonne zuführt und den Rest ausschleust.

Man unterwirft den Sumpf IV, enthaltend im wesentlichen 6-Aminocapronitril und Adiponitril sowie eventuelle Hochsieder in einer fünften Kolonne (K5 in der Zeichnung) einer Destillation, unter Erhalt von 6-Aminocapronitril mit einer Reinheit von mindestens 95 %, vorzugsweise 99 bis 99,9 %, als Kopfprodukt und eines Seitenabzuges V, bestehend im wesentlichen aus Adipodinitril, 25 sowie eines Sumpfes V, der aus Hochsiedern und geringen Mengen Adipodinitril besteht.

Gewünschtenfalls stattet man die Kolonne mit einer Trennwand im Bereich zwischen Zulauf und Seitenabzug aus, so daß das gewonnene Adipodinitril niedrigere Anteile an Hochsiedern enthält, wobei die Destillation bei einer Sumpftemperatur im Bereich von 50 bis 250°C und einem Druck im Bereich von 10 bis 300 mbar durchgeführt wird.

Anstatt das Adiponitril als Seitenabzug V zu erhalten, kann man auch den Sumpf V der Kolonne K5, enthaltend Adipodinitril und höhersiedenden Verbindungen, in einer weiteren Kolonne K6 destillativ auftrennen und dabei Adipodinitril als Kopfprodukt VI erhalten.

Erfahrungsgemäß behandelt man den im wesentlichen Adipodinitril enthaltenden Teil, der bei der beschriebenen destillativen Aufarbeitung des bei der Hydrierung von Adipodinitril anfallenden Reaktionsgemisches als Seitenabzug V der Kolonne K5, als Kopfprodukt VI der Kolonne K6 oder als Sumpfprodukt der Kolonne DS,

PCT/EP97/04733

WO 98/11059

10

vorzugsweise als Seitenabzug V der Kolonne D5 anfällt, mit einer Säure oder einem sauren Ionentauscher.

Als Säuren oder saure Ionentauscher kommen in erster Linie 5 Substanzen in Betracht, die gegenüber primären, sekundären und tertiären gesättigten und ungesättigten Aminen wie Enaminen als Protonendonatoren fungieren können. Besonders geeignet sind dazu Säuren mit einem pK_a -Wert von höchstens 10, vorzugsweise höchstens 7.

10 Als Säuren können anorganische Säuren wie Salpetersäure, vorzugsweise Schwefelsäure insbesondere als 100 Gew.-%ige Schwefelsäure oder als eine mindestens 90 Gew.-%, vorzugsweise 96 Gew.-%, enthaltende Mischung insbesondere mit Wasser oder Phosphorsäure, 15 organische Säuren, beispielsweise Carbonsäuren wie Adipinsäure, 2-Ethylhexansäure, Pimelinsäure, Korksäure, Undecandisäure, Terephthalsäure, Cyclohexancarbonsäure, beispielsweise Sulfonsäure wie p-Toluolsulfonsäure, Benzolsulfonsäure, als saure Ionentauscher beispielsweise Lewatit S100G1, Amberlyst 15, Dowex 20 50 WX 8, Bay. Kat. K 2431, Amberlite IR-120 sowie Gemische solcher Säuren und sauren Ionentauscher eingesetzt werden.

Die Umsetzung des Adiponitril mit der Säure kann in Gegenwart eines flüssigen Verdünnungsmittels wie Wasser erfolgen, wobei das 25 flüssige Verdünnungsmittel zusammen mit der Säure oder vor oder nach der Säurezugabe zu dem Adiponitril gegeben werden kann.

Die direkte Behandlung des von höhersiedenden Verbindungen nicht befreiten Adiponitrils, beispielsweise das Sumpfprodukt V der 30 Kolonne K5, wenn diese keinen Adipodinitril-Seitenabzug enthält, ist ebenso möglich. In diesem Fall erhöht sich der Verbrauch an Säure oder sauren Ionentauscher und die Menge des anfallenden Rückstandes nach der Abtrennung des Adipodinitril.

35 Das Molverhältnis der Säuregruppen zu den im Rückstand vorhandenen basischen Verbindungen sollte mindestens äquimolar, vorzugsweise überäquimolar sein. Als vorteilhaft haben sich Säurezugaben von 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-% bezogen auf Adipodinitril, erwiesen.

40 Die Umsetzung des Adiponitrils mit der Säure kann in an sich bekannter Weise, wie durch Mischen oder durch Leiten des Adiponitrils über ein Ionentauscher-Festbett, vorteilhaft bei Temperaturen von 2 bis 250°C, insbesondere 30 bis 100°C erfolgen, wodurch 45 sich Reaktionszeiten von 1 Sekunde bis 30 Minuten, insbesondere 1 Sekunde bis 10 Minuten ergeben.

PCT/EP97/04733

WO 98/11059

11

Aus der Mischung kann das Adipodinitril in an sich bekannter Weise, vorteilhaft destillativ oder extraktiv, abgetrennt werden.

Bei Zugabe eines flüssigen Verdünnungsmittel wie Wasser bei der Umsetzung des Rückstandes mit der Säure kann man das flüssige Verdünnungsmittel vor der Abtrennung des Adipodinitrils vorzugsweise adsorptiv, insbesondere destillativ abtrennen.

Ebenso können die nach der Säurezugabe erhaltenen Umsetzungsprodukte und gegebenenfalls überschüssige Säure vorteilhaft durch Extraktion, beispielsweise mit Wasser, von Adipodinitril abgetrennt werden.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Adipodinitril kann erneut für die partielle Hydrierung zu Hexamethylendiamin und 6-Aminocapronitril verwendet werden, wobei eine Aufpeigelung von Nebenprodukten vermieden wird, die eine spezifikationsgerechte Herstellung von Hexamethylendiamin und/oder 6-Aminocapronitril verhindern und/oder die Standzeit des Katalysators für die partielle Hydrierung negativ beeinflussen.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man alpha,omega-Aminonitrile in guten Selektivitäten und mit geringeren Mengen an Nebenprodukten als nach dem Stand der Technik. Des Weiteren weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren ein deutlich längere Standzeit auf als vergleichbare Katalysatoren aus dem Stand der Technik. Die alpha,omega-Aminonitrile sind wichtige Ausgangsverbindungen zur Herstellung von cyclischen Lactamen, insbesondere 6-Aminocapronitril für Caprolactam.

30

In den Beispielen bedeuten:

| | | |
|-------|---|-----------------------------------|
| ADN | = | Adipodinitril |
| ACN | = | 6-Aminocapronitril |
| HMD | = | Hexamethylendiamin |
| DCH | = | cis + trans-1,2-Diaminocyclohexan |
| AMCPA | = | 1-Amino-2-aminomethylcyclopentan |
| BHMTA | = | Bis-Hexamethylentriamin |
| ICCP | = | 1-Amino-2-cyanocyclopenten |

40 Beispiel 1

a) Katalysatorherstellung

Durch Temperi eines Gemisches aus Magnetit, Kaliumcarbonat, Al_2O_3 , Calciumcarbonat, Brechen der erstarrten Schmelze und Sieben gemäß A.B. Stiles, T.A. Koch, Catalyst Manufacture (1995) S. 167/68 wurde eine oxidische Masse folgender Zusammensetzung erhalten:

PCT/EP97/04733

WO 98/11059

12

1,1 Gew.-% K₂O, 3,0 Gew.-% Al₂O₃, 2,3 Gew.-% CaO, 0,11 Gew.-% Si,
0,01 Gew.-% Ti, Rest Fe-Oxide.

Anschließend wurde diese Masse im N₂/H₂-Strom bei 450°C 72 h
5 reduziert, bei Raumtemperatur mit einem N₂/Luft-Gemisch (24 h mit
1 % Luft in Stickstoff), wobei die Temperatur im Katalysatorbett
nicht über 45°C stieg, passiviert und mit Wasser 7 Tage gewaschen.

Die erhaltene Katalysatormasse hatte folgende Zusammensetzung:
10 1,2 Gew.-% Al, 0,74 Gew.-% Ca, 0,02 Gew.-% K, 0,11 Gew.-% Si,
0,01 Gew.-% Ti. Rest Fe/Fe-Oxid. Die Summe der Promotoren aus
Gruppe b) liegt bei 1,32 Gew.-%, die Summe der Promotoren aus
Gruppe c) gerechnet als Oxide, liegt bei 1,06 Gew.-%.

15 b) Partielle Hydrierung von ADN zu ACN

Ein Rohrreaktor (Länge 180 cm, d = 30 mm) wurde mit 740 ml (1819 g) der nach (a) hergestellten Katalysatormasse gefüllt und drucklos im Wasserstoffstrom (500 Nl/h) reduziert. Dabei wurde die Temperatur innerhalb von 24 h von 30°C auf 340°C angehoben und anschließend 72 h bei 340°C gehalten.
20 Nach Absenken der Temperatur wurde dem Reaktor bei 250 bar ein Gemisch aus 400 ml/h ADN, 1140 ml/h NH₃ und 500 Nl/h H₂ zugeführt. Nach einer Laufzeit von 9700 h bei 110°C betrug der ADN-Umsatz 25 45 %, die ACN-Selektivität 42 % und die HMD-Selektivität 57 %. Ferner wurden 3700 ppm DCH, 55 ppm AMCPA, 30 ppm ICCP und 1560 ppm BHMTA gefunden.

Beispiel 2

30 a) Katalysatorherstellung

Der Katalysator wurde hergestellt durch sechsstündiges Temperiern eines Magnetiterzes bei 1500°C unter Stickstoff. Das verwendete 35 Magnetiterz hatte folgende Zusammensetzung:
72 Gew.-% Fe, 0,07 Gew.-% Al, 0,03 Gew.-% Ca, 0,04 Gew.-% Mg,
0,11 Gew.-% Si, 0,01 Gew.-% Ti, Rest Sauerstoff. Die Summe der Promotoren aus Gruppe b) liegt bei 0,19 Gew.-%, die Summe der Promotoren aus Gruppe c) gerechnet als Oxide, liegt bei 40 1,03 Gew.-%.

Der abgekühlte Schmelzblock wurde im Backenbrecher zerkleinert und eine Siebfraktion der Teilchengröße 1,5 bis 3 mm ausgesiebt. Der oxidische Katalysator wurde im H₂/N₂-Strom bei 450°C 72 Stunden lang reduziert. Nach Abkühlen unter Stickstoff auf Raumtemperatur wurde der Fe-Katalysator mit einem N₂/Luft-Strom passiviert

PCT/EP97/04733

WO 98/11059

13

(24 h mit 1 % Luft in Stickstoff), wobei darauf geachtet wurde, daß die Temperatur im Katalysatorbett nicht über 45°C anstieg.

b) Partielle Hydrierung von ADN zu ACN

5 Drei in Reihe geschaltete Rohrreaktoren (Gesamtlänge 4,5 m, d = 6 mm) wurden mit 141 ml (239 g) des nach Beispiel 1 a) hergestellten Katalysators (1,5 - 3 mm Splitt) gefüllt und anschließend drucklos im Wasserstoffstrom (200 l/h) reduziert.

10 Hierzu wurde die Temperatur innerhalb von 24 Stunden von 70°C auf 340°C angehoben und anschließend 72 Stunden bei 340°C gehalten. Nach Absenken der Temperatur wurde dem Reaktor bei 250 bar ein Gemisch aus 75,0 ml/h ADN, 365 ml/h NH₃ und 200 Nl/h H₂ zugeführt. Der Versuch wurde 950 Stunden lang betrieben. Eine Abnahme

15 der Katalysator-Aktivität und der ACN-Ausbeute und Selektivität wurde nicht beobachtet. Unter den genannten Bedingungen wurden in Abhängigkeit von der Temperatur folgende Ergebnisse erhalten (Tabelle 1):

20

Tabelle 1

25

| Temperatur [°C] | ADN- Umsatz [%] | ACN- Selektivität [%] | HMD- Selektivität [%] | ACN + HMD- Selektivität [%] | [ppm, bez. auf HMD] | | | |
|--------------------|-----------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|---------------------|-------|-------|------|
| | | | | | DCH | AMCPA | BHMTA | ICCP |
| 80 | 47,3 | 80,4 | 18,5 | 98,9 | 3700 | 430 | | 80 |
| 90 | 72,1 | 67,3 | 31,7 | 99,0 | 2900 | 250 | | 48 |
| 96 | 89,4 | 48,8 | 50,2 | 99,0 | 2100 | 120 | 990 | 60 |
| 107 | 99,9 | 0,6 | 98,6 | 99,2 | 1200 | 25 | | 53 |

30

Die Ergebnisse in Tab. 1 zeigen, daß in Gegenwart der erfindungs-gemäßen Katalysatoren eine gezielte Einstellung des ACN/HMD-Ver-hältnisses möglich ist und daß ACN- + HMD-Selektivitäten von rund 99 % erreicht werden. Sie demonstrieren weiterhin, daß die Menge an DCH und AMCPA, bezogen auf Hexamethylendiamin, vom ADN-Umsatz abhängt. Je mehr HMD erzeugt wird, desto weniger DCH und AMCPA (bezogen auf HMD) liegen vor.

35

Aus U.S. 4.282.381, Spalte 2, Tabelle 1, ist bekannt, welche Mengen an Nebenprodukten bei der Hydrierung von Adipodinitril zu Hexamethylendiamin in Gegenwart von Eisen-Katalysatoren durch-schnittlich entstehen. Für DCH sind dies 2400 - 4000 ppm, für AMCPA 100 - 300 ppm und für BHMTA 3000 - 5000 ppm.

40

Es war nicht vorherzusehen und damit überraschend, daß bei der Herstellung von ACN/HMD-Gemischen in Gegenwart der erfindungs-gemäßen Eisen-Katalysatoren (siehe z. B. Tab. 1, ACN-Selektivität

PCT/EP97/04733

WO 98/11059

14

48,8 %) nicht größere, sondern kleinere Mengen an DCH und AMCPA und BHMTA gebildet werden.

Beispiel 3

5

a) Katalysatorherstellung

Der Katalysator wurde hergestellt durch Tempern (6 Stunden bei 1500°C unter Stickstoff) eines Gemisches eines Magnetiterzes, das mit 3,4 Gew.-% Al₂O₃ innig vermischt wurde. Das verwendete 10 Magnetiterz hatte folgende Zusammensetzung:
72 Gew.-% Fe, 0,07 Gew.-% Al, 0,03 Gew.-% Ca, 0,04 Gew.-% Mg, 0,11 Gew.-% Si, 0,01 Gew.-% Ti, Rest Sauerstoff.

15 Der abgekühlte Schmelzblock wurde im Backenbrecher zerkleinert und eine Siebfraktion der Teilchengröße 1,5 bis 3 mm ausgesiebt. Die Analyse des so erhaltenen Katalysatorvorläufers ergab folgende Zusammensetzung:
69,6 Gew.-% Fe, 1,81 Gew.-% Al, 0,029 Gew.-% Ca, 0,038 Gew.-% Mg, 20 0,11 Gew.-% Si, 0,01 Gew.-% Ti, Rest Sauerstoff. Die Summe der Promotoren aus Gruppe b) liegt bei 1,93 Gew.-%, die Summe der Promotoren aus Gruppe c), gerechnet als Oxide, liegt bei 1,04 Gew.-%.

25 Der oxidische Katalysator wurde im H₂/N₂-Strom bei 450°C 72 Stunden lang reduziert. Nach Abkühlen unter Stickstoff auf Raumtemperatur wurde der Fe-Katalysator mit einem N₂/Luft-Strom passiviert (24 h mit 1 % Luft in Stickstoff), wobei darauf geachtet wurde, daß die Temperatur im Katalysatorbett nicht über 45°C anstieg.

30

b) Partielle Hydrierung von ADN zu ACN

Die Hydrierung von Adipodinitril wurde mit dem in Beispiel 3 a) beschriebenen Eisenkatalysator durchgeführt. Die Bedingungen der 35 Katalysator-Aktivierung und die pro Stunde zugefahrenen Mengen an ADN, Ammoniak und Wasserstoff entsprachen Beispiel 2 b).

In Tabelle 2 sind die bei einer Hydriertemperatur von 97°C erhaltenen Werte für ADN-Umsatz, ACN- und HMD-Selektivität und 40 die Mengen an Nebenkomponenten enthalten.

WO 98/11059

PCT/EP97/04733

15

Tabelle 2

| 5 | Temperatur [°C] | ADN- Umsatz [%] | ACN- Selektivität [%] | HMD- Selektivität [%] | ACN- + HMD- Selektivität [%] | ACH | AMCPA | BHMTA | ICCP |
|---|---------------------|-----------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|------|-------|-------|------|
| | [ppm, bez. auf HMD] | | | | | | | | |
| | 97 | 91,8 | 46,4 | 52,9 | 99,3 | 1900 | 90 | 900 | 55 |

10

15

20

25

30

35

40

45

WO 98/11059

16

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von aliphatischen alpha,omega-Aminonitrilen durch partielle Hydrierung von aliphatischen alpha,omega-Dinitrilen in Gegenwart eines Katalysators dadurch gekennzeichnet, daß man für die partielle Hydrierung einen Katalysator verwendet, der
- 5 10 (a) Eisen oder eine Verbindung auf der Basis von Eisen oder deren Gemische enthält und
(b) von 0,01 bis 5 Gew.-% bezogen auf (a) eines Promotors auf der Basis von 2,3,4 oder 5 Elementen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminium, Silizium, Zirkonium, Titan und Vanadium sowie
(c) von 0 bis 5 Gew.-% bezogen auf (a) einer Verbindung auf der Basis eines Alkali- oder Erdalkalimetalls, enthält.
- 15 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man als Verbindung auf der Basis von Eisen ein Eisenoxid oder Gemische von Eisenoxiden einsetzt.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei man einem Promotor auf der Basis Aluminium, Silizium und Vanadium einsetzt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei der Katalysator ein Trägerkatalysator ist.
- 30 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei der Katalysator ein Vollkatalysator ist.
- 35 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei man als Dinitril Adipodinitril einsetzt unter Erhalt von 6-Aminocapronitril.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6 zur gleichzeitigen Herstellung von 6-Aminocapronitril und Hexamethylendiamin ausgehend von Adipodinitril durch
- 40 45 (1) partielle Hydrierung von Adipodinitril in Gegenwart eines Katalysators unter Erhalt einer Mischung enthaltend 6-Aminocapronitril, Hexamethylendiamin und Adipodinitril und

PCT/EP97/04733

WO 98/11059

17

(2) Abtrennung von 6-Aminocapronitril und Hexamethylendiamin aus der Mischung.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei man dem im verbleibenden, wesentlichen Adipodinitril enthaltenden Teil 0,01 bis 5 10 Gew.-% einer Säure oder eines sauren Ionentauschers, bezogen auf Adipodinitril, zusetzt und das Adipodinitril von dem Gemisch abtrennt.

10 9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das Adipodinitril von dem Gemisch destillativ abtrennt und eine Säure einsetzt, deren Siedepunkt unter dem für die Destillation gewählten Druck über dem Siedepunkt von Adipodinitril liegt.

15 10. Verfahren nach den Ansprüchen 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Säure mit einem pK_a -Wert von höchstens 10 einsetzt.

20 11. Verfahren nach den Ansprüchen 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man das nach den Verfahren erhaltene Adipodinitril erneut zur gleichzeitigen Herstellung von 6-Aminocapronitril und Hexamethylendiamin ausgehend von Adipodinitril einsetzt.

25 12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrierung in einer Suspension vornimmt.

13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrierung in einem Festbettreaktor vornimmt.

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/04733

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07C253/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | DE 44 46 893 A (BASF) 4 July 1996 cited in the application see claim 1 | 1 |
| A | DE 42 35 466 A (BAYER) 28 April 1994 see claim 1 | 1 |
| A | WO 93 16034 A (DU PONT) 19 August 1993 see claim 1 | 1 |
| A | WO 96 18603 A (RHONE-POULENC) 20 June 1996 see claim 1 | 1 |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

12 December 1997

23/12/1997

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Voyiazoglou, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/04733

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|-----------|------------------|
| DE 4446893 A | 04-07-96 | AU | 4304796 A | 19-07-96 |
| | | CA | 2208775 A | 04-07-96 |
| | | WO | 9620166 A | 04-07-96 |
| | | EP | 0800508 A | 15-10-97 |
| | | FI | 972762 A | 26-06-97 |
| | | NO | 972997 A | 26-06-97 |
| | | US | 5527946 A | 18-06-96 |
| DE 4235466 A | 28-04-94 | NONE | | |
| WO 9316034 A | 19-08-93 | US | 5296628 A | 22-03-94 |
| | | EP | 0642493 A | 15-03-95 |
| WO 9618603 A | 20-06-96 | FR | 2728259 A | 21-06-96 |
| | | CA | 2208249 A | 20-06-96 |
| | | EP | 0797568 A | 01-10-97 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/04733

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07C253/30

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassefikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationsystem und Klassefikationssymbole)

IPK 6 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sowie diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGEMESSENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, sowie erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| A | DE 44 46 893 A (BASF) 4.Juli 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1 --- | 1 |
| A | DE 42 35 466 A (BAYER) 28.April 1994 siehe Anspruch 1 --- | 1 |
| A | WO 93 16034 A (DU PONT) 19.August 1993 siehe Anspruch 1 --- | 1 |
| A | WO 96 18603 A (RHONE-POULENC) 20.Juni 1996 siehe Anspruch 1 ---- | 1 |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweckhaften Aschalen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung betroffen werden soll oder die aus einem anderen besondern Grund angegeben ist (wie ausgeschöpft)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kolidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Anmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

12.Dezember 1997

23/12/1997

Name und Postanschrift der internationalen Recherchebehörde
Europäisches Patentamt P.O. 5010 Patentanlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Voyiazoglou, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

| | |
|-----------------|------------------|
| Intern: | de Aktenzeichen: |
| PCT/EP 97/04733 | |

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|--|--|
| DE 4446893 A | 04-07-96 | AU 4304796 A CA 2208775 A WO 9620166 A EP 0800508 A FI 972762 A NO 972997 A US 5527946 A | 19-07-96 04-07-96 04-07-96 15-10-97 26-06-97 26-06-97 18-06-96 |
| DE 4235466 A | 28-04-94 | KEINE | |
| WO 9316034 A | 19-08-93 | US 5296628 A EP 0642493 A | 22-03-94 15-03-95 |
| WO 9618603 A | 20-06-96 | FR 2728259 A CA 2208249 A EP 0797568 A | 21-06-96 20-06-96 01-10-97 |